

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-268574
(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int. Cl. B32B 27/36

(21)Application number : 2004-037911 (71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 16.02.2004 (72)Inventor : MATSUI RYOSUKE
TANAKA HIROYUKI
YOSHIDA MINORU

(30)Priority

Priority number 2003042302 Priority date 20.02.2003 Priority country JP
: : :

(54) POLYESTER FILM FOR LAMINATING TO METAL PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester film which is laminated to a metal plate, is excellent in laminating ability to a metal plate, formability, and impact resistance after forming, achieves a high-quality design by utilizing metallic luster of a metal plate as a base material, and can prevent bad influence on other products by preventing staining due to a colorant in a film making process, a metal plate lamination process, and a forming process.

SOLUTION: The laminated film comprises a colorant-containing layer and substantially colorant-free layers arranged on both the sides of the colorant-containing layer. The b* value in the L*a*b* color system of the film is 10 to 35.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2007

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-268574

(P2004-268574A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl.⁷

B 3 2 B 27/36

F 1

B 3 2 B 27/36

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2004-37911 (P2004-37911)
(22) 出願日 平成16年2月16日 (2004.2.16)
(31) 優先権主張番号 特願2003-42302 (P2003-42302)
(32) 優先日 平成15年2月20日 (2003.2.20)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72) 発明者 松井 良輔
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 田中 裕之
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 吉田 実
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
Fターム(参考) 4F100 AB03D AK41A AK41B AK41C AL01B
AL01C AR00A AR00C BA03 BA04
BA06 BA10A BA10C BA10D CA13B
GB15 GB16

(54) 【発明の名称】 金属板貼合せ用ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】

基材金属板へのラミネート性、成形加工性、成形後の耐衝撃性に優れることはもちろんのこと、基材である金属板の金属光沢を活用することにより高級感あふれる意匠性を実現し、さらにはフィルム製造工程および金属板貼合せ工程、成形工程での着色剤による汚染を抑制することで、他の生産品種への悪影響を防止することが可能である金属板貼合せ用ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】

着色剤を有する層の両側に実質上着色剤を含有しない層を配置してなる積層フィルムであって、フィルムのL*a*b*表色系におけるb*値が10～35であることを特徴とする金属板貼合せ用ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色剤を有する層の両側に実質上着色剤を含有しない層を配置してなる積層フィルムであって、フィルムのL*a*b*表色系におけるb*値が10～35であることを特徴とする金属板貼合せ用ポリエステルフィルム。

【請求項2】

着色剤を有する層に添加する着色剤濃度が0.02～2重量%であることを特徴とする請求項1に記載の金属板貼合せ用ポリエステルフィルム。

【請求項3】

フィルムのL*a*b*表色系におけるL*値が85～95であることを特徴とする請求項1または2に記載の金属板貼合せ用ポリエステルフィルム。

【請求項4】

フィルムのL*a*b*表色系におけるa*値が-12～0であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属板貼合せ用ポリエステルフィルム。

【請求項5】

着色剤を有する層に添加する着色剤が有機顔料であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属板貼合せ用ポリエステルフィルム。

【請求項6】

着色剤を有する層の両側に配置する実質上着色剤を含有しない層が表裏で同一のポリエステルからなる積層フィルムであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属板貼合せ用ポリエステルフィルム。

【請求項7】

実質上着色剤を含有しない層のポリエステルがスルホン酸アルカリ金属塩を有する残基を3～10モル%共重合されてなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属板張り合わせようポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属板貼合せ用ポリエステルフィルムに関するものである。詳しくは、本発明は、金属板に耐食性と意匠性付与のため塗装する塗材の代替としてポリエステルフィルムを貼り合わせた後、成形加工を施してなる金属容器、特に食品用金属容器への成形加工が容易である金属容器貼合せ成形用着色ポリエステルフィルムに関するものであり、着色剤によるフィルム製造工程および容器成形工程の汚染を抑制でき、また透明性にも優れた金属板貼合せ用ポリエステルフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、金属容器の内面および外面は、金属の腐食による内容物の変質防止および外観の美麗性の観点から、エポキシ系やフェノール系などの各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させたものを塗布している。特に一般的に容器外面に関しては、容器に直接印刷もしくは表示を印刷した紙ラベルを巻き付けるなどして、他の商品との差別化を図っている（以下、意匠性と表記する）。そして、差別化を図る目的で表示の下地である容器に顔料などを混合した樹脂を塗布している。しかしながら、このような熱硬化性樹脂による被覆方法は塗料の乾燥に長時間を要し、生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など好ましくない問題がある。

【0003】

これらの問題を解決する方法として、金属容器の材料である鋼板、アルミニウム板あるいは該金属板にメッキなど各種の表面処理を施し、その金属板にフィルムをラミネートする方法がある。そして、金属板の容器外面側に顔料や染料を添加したフィルムをラミネートすることにより、容器に直接印刷もしくは表示を印刷した紙ラベルを巻き付ける際の下地として次のような提案がなされている。

【0004】

例えば、缶蓋の外被覆用フィルムとして、厚みを3～50 μ mである、着色顔料および／もしくは着色染料を添加したフィルムが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、この提案では具体的なフィルムの色調についての要件がなされておらず、また着色剤による工程汚れ対策も十分ではない。

【0005】

また、着色顔料を含有する回収原料を使用し、さらに有機系着色顔料を使用した特定のb*値を有する化粧シートの提案がなされている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この提案は回収原料に含まれる着色顔料により透明性を有しておらず、金属板などの基材を隠蔽することは可能であるが、基材金属板の金属光沢を活用できない問題点がある。また着色剤による工程汚れ対策も十分ではない。

【0006】

さらに、染料または顔料により着色されたフィルムの少なくとも一方の面にポリエステルフィルムを積層した積層フィルムの少なくとも一方の面に、特定の無機粒子を含有する層を積層した複合化フィルムが提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、この提案については特定の無機粒子によりサングラスのような熱線カットを付与することを目的としており、具体的なフィルムの色調についての要件がなされておらず、また食品用容器に使用する場合の衛生性に関しても不十分なものである。また着色剤による工程汚れ対策も十分ではない。

【0007】

金属容器に用いることを前提においた着色ポリエステルフィルムとしては、3層構成のフィルムの中芯層に顔料を10～60重量%添加する構成のフィルムを金属板にラミネートする提案もされている（例えば、特許文献4参照）。しかしながら、この提案はフィルム中の顔料濃度が高いために、金属板が完全に遮蔽されてしまい、基材金属板の金属光沢を活用できない問題点がある。

【0008】

さらに、2種以上の着色顔料を添加した樹脂フィルムの提案がなされている（例えば、特許文献5参照）が、この提案についても、樹脂フィルムにより下地の基材金属板を隠蔽する事を目的としており、金属板そのものの金属光沢を活用する事を想定しておらず、過剰に顔料を添加することで経済的な課題がある。また着色剤による工程汚れ対策も十分ではない。

【0009】

また、特定のL*a*b*値を有する貼合せ用ポリエステルフィルムの提案をなされている（例えば、特許文献6、7参照）が、上記した他の提案と同様に下地の基材を隠蔽するフィルムであることが前提であるために、本発明の用途に用いようとした場合、基材金属板そのものの金属光沢を活用する事ができず、商品に安物感のイメージを与えてしまうという問題がある。また着色剤による工程汚れ対策も十分ではない。

【0010】

さらに、基材金属板そのものの金属光沢を活用することを前提とした着色フィルムの提案もなされている（例えば、特許文献8参照）が、着色剤による工程汚れに対する対策がなされておらず、併産する他の品種に対する異物、欠点発生の原因、さらに金属板と貼合せ後の成形工程の汚染の原因となってしまう可能性があった。

【0011】

以上のように、過去に提案されてきた着色ポリエステルフィルムについては、隠蔽性を重視したために金属光沢を活用できず意匠性に劣ってしまったり、もしくは透明性が維持されていたとしても工程汚れに対する対策が不十分なものでしかなかった。

【特許文献1】特開平9-277477号公報

【特許文献2】特開平11-130877号公報

【特許文献3】特開平11-348214号公報

【特許文献4】特開平11-348218号公報

【特許文献5】特開2000-154264号公報

【特許文献6】特開2001-122988号公報

【特許文献7】特開2001-164001号公報

【特許文献8】特開2001-301025号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、上記した従来の問題点を解消することにより、基材金属板へのラミネート性、成形加工性、成形後の耐衝撃性に優れることはもちろんのこと、基材である金属板の金属光沢を活用することにより高級感あふれる意匠性を実現し、さらにはフィルム製造工程および金属板貼合せ工程、成形工程での着色剤による汚染を抑制することで、他の生産品種への悪影響を防止することが可能である金属板貼合せ用ポリエステルフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題は、着色剤を有する層の両側に実質上着色剤を含有しない層を配置してなる積層フィルムであって、フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における b^* 値が10～35であることを特徴とする金属板貼合せ用ポリエステルフィルムによって達成することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムは、金属板にラミネートした後、金属容器に成形して用いることができ、着色剤を含有することで容器外面での意匠性に優るだけでなく、フィルム製造工程および容器成形工程において工程汚れを防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムを構成するポリエステルとは、主鎖中の主要な結合である、モノマー残基とモノマー残基を結合する共有結合がエステル結合からなる高分子の総称であって、通常ジカルボン酸化合物とジヒドロキシ化合物、もしくはジカルボン酸エステル化合物とジヒドロキシ化合物を重縮合反応させることによって得ることができる。ここで、ジカルボン酸化合物としては、例えば、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホンジカルボン酸、フタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、パラオキシ安息香酸などのオキシカルボン酸などを挙げることができる。また、ジカルボン酸エステル化合物としては上記ジカルボン酸化合物のエステル化物、例えばテレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸2-ヒドロキシエチルメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、ダイマー酸ジメチルなどを挙げることができる。一方、ジヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジヒドロキシ化合物、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジヒドロキシ化合物、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物などが挙げられる。これらの中でも、ジカルボン酸化合物としてはテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸もしくはこれらのジメチルエステル化合物を、ジヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール

、ポリテトラメチレングリコールなどを好ましく用いることができる。特に、テレフタル酸とエチレングリコールからなるポリエチレンテレフタレートを用いることが好ましい。

【0016】

また、金属板に貼合せた後、成形加工を施し容器に成型し、食品を充填後に行うレトルトなどによる殺菌処理の際のフィルムの白化を防止する観点から、実質上着色剤を含有しない層は親水性ポリエステルを用いることが好ましい。ここで、親水性ポリエステルとしてはドデシルベンゼンスルホン酸や5-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、2-スルホ安息香酸およびそれらのメチルエステルなどのナトリウム塩やカリウム塩と言ったアルカリ金属塩を有する残基を共重合したポリエステルを挙げることができる。これらの中でも特に5-スルホイソフタル酸のナトリウム塩が好ましく、親水性ポリエステルとしては、これらのスルホン酸アルカリ金属塩を有する残基を3～10モル%共重合したポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。更に好ましくは4～7モル%共重合である。スルホン酸アルカリ金属塩を有する残基の共重合率が3モル%未満では効果が不十分であり、レトルト処理後のフィルムに白化が発生する場合がある。また、共重合率が10モル%を越えると経済的でないだけでなく、ポリマーの熔融粘度が高くなり、積層厚み斑の原因となる場合がある。

【0017】

本発明で用いるポリエステルを製造するに際しては、反応触媒、着色防止剤を使用することができる。反応触媒としては、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物などを、また着色防止剤としては、リン化合物などを使用することができるが、本発明では特にこれらに限定するものではない。

【0018】

通常、ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物および/またはチタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては、例えば、ゲルマニウム化合物を例にすると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコール成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法を使用することができる。

【0019】

かかるゲルマニウム化合物としては、例えば、二酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム水和物あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシドなどのゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウムなどのリン酸含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウムなどを使用することができる。なかでも二酸化ゲルマニウムが好ましく用いられる。

【0020】

また、アンチモン化合物としては特に限定されないが、例えば、三酸化アンチモンなどの酸化物、酢酸アンチモンなどが使用できる。また、さらにチタン化合物としては、特に限定しないが、チタンテトラエトキシド、チタンテトラブトキシドなどのチタンテトラアルコキシドを好ましく用いることができる。

【0021】

以上のようにして、本発明で使用するポリエステルは製造されるが、ここで具体的な例を用いて説明する。例えば、ポリエチレンテレフタレートを製造するに際して、触媒として二酸化ゲルマニウムを添加する場合には、ジカルボン酸エステル化合物であるテレフタル酸ジメチル100重量部に、ジヒドロキシ化合物であるエチレングリコール67重量部を添加し、それにエステル交換触媒として酢酸マンガノ.04重量部を加え、常法によりエステル交換反応を行う。次いで、リン酸85%水溶液0.025重量部、二酸化ゲルマニウム0.02重量部を添加し、徐々に昇温、減圧し、最終的に290℃、0.67hPa(0.5mmHg)まで昇温、減圧し、所定の極限粘度となるまで重縮合反応を行う。

方法などを用いることができる。さらに、得た重合体をその融点以下の温度において減圧下または不活性ガス雰囲気下で固相重合反応し、アセトアルデヒドの含有量を減少させ、所定の極限粘度、カルボキシ末端基量を得る方法などを採用しても良い。なお、好ましい極限粘度としては0.58～0.75、より好ましくは0.6～0.72、さらに好ましくは0.6～0.69である。極限粘度が0.58未満であったり、0.75を越えると成形性劣ったり、耐衝撃性が悪化する場合がある。また、好ましいカルボキシ末端基量としては、成形性、経時変化および金属板との密着性の観点から $20 \sim 50 \times 10^{-3}$ 当量/kgであることが好ましい。

【0022】

本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムは、着色剤による製造工程への汚染を防止するために、着色剤を有する層の両側に実質上着色剤を含有しない層を配置してなる積層フィルムであることが必要である。着色剤を有する層だけからなる単層フィルムや着色剤を有する層の一方の面のみに実質上着色剤を含有しない層を積層したフィルム、着色剤を有する層にさらに着色剤を含有する層を積層したフィルムでは、製膜する際に接する加熱ロールや冷却ロール、あるいは熱処理のためのオープン中において着色剤が昇華や析出してしまい、工程を汚染してしまう。また、金属板に貼合せ、成形加工する際または成形加工した後においても、熱がかかる工程において着色剤が外部に染み出し、他の製品に対する汚染の原因となる場合がある。また、フィルムの表裏の区別なく使用できるという点では、着色剤を有する層の両側に配置する実質上着色剤を含有しない層が表裏で同一のポリエステル組成物からなる積層フィルムであることが好ましいが、互いに異なるものであっても良い。さらに、積層構成は3層に限定されるものではなく、さらに他の高分子成分からなる層を配置した積層フィルムでも良い。また、B/A/B/A・・・/B/A/BやB/B/・・・/B/B/A/A/・・・/A/A/B/B/・・・/B/B（ここで、Aは着色剤を有する層、Bは実質上着色剤を含有しない層）等のように例えば5～10000層と言った多層積層フィルムでも良い。経済性、生産性の観点からはB/A/B構成である2種3層積層フィルムがもっとも好ましい。

【0023】

積層フィルムにおいて、実質上着色剤を含有しない層は着色剤を有する層からの着色剤の染み出しをブロックすることが求められることから、0.2～3 μ mの厚みで積層することが好ましい。より好ましくは0.5～2.5 μ m、更に好ましくは0.8～2 μ mである。0.2 μ m未満では、積層ムラなどにより着色剤を有する層が表面に出てくる可能性がある。また、3 μ mを越える厚みであると、b*値を所定の値にする際にフィルム全体の厚みが厚くなるか、着色剤を有する層に添加する着色剤濃度を増やす必要があり、経済性、生産性、成形加工性などの点で問題となる場合がある。

【0024】

本発明のポリエステルフィルムの厚みは経済性、生産性、成形加工性などの点から7～30 μ mであることが好ましい。さらに好ましくは10～20 μ mである。厚みが7 μ m未満であると成形加工時に破れが発生しやすくなり、逆に30 μ mを越えると成形加工時にフィルムが削られてしまい、容器に傷が付いてしまう場合がある。

【0025】

本発明の積層ポリエステルフィルムにおいて、着色剤を有する層と実質上着色剤を含有しない層の厚みは、(着色剤を有する層の全厚み) > (実質上着色剤を含有しない層の全厚み)であることが着色剤をフィルムに添加する上で好ましい。逆に着色剤を有する層の全厚みが実質上着色剤を含有しない層よりも薄い場合、着色剤を有する層の着色剤濃度を高くする必要から、マスターバッチの希釈率が低下することになり、着色剤を有する層が脆くなる場合がある。好ましくは、(着色剤を有する層の全厚み/実質上着色剤を含有しない層の全厚み)の比率が1.1～3.0であり、より好ましくは2～2.0である。

【0026】

本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムは、金属板に貼合せた後、成形加工を施し金属容器とした際、容器外観に高級感を付与するために、フィルムのL*a*b*表色系

における b^* 値が10～35であることが必要である。 b^* 値が10未満であれば、着色剤の濃度ムラが顕著になるだけでなく、成形加工による厚みの変化による色むらが顕著になってしまう。一方、 b^* 値が上記上限値を越えてしまうと、フィルムの色彩が強くなりすぎてしまうために、基材である金属板の金属光沢による意匠性を損なってしまうだけでなく、着色剤の添加量が増えてしまうことから、フィルム物性が劣化する場合があります、さらに経済的、生産性の点で問題となる場合がある。生産性の点を考慮すれば b^* 値は10～30であれば好ましく、10～25であればより好ましく、10～25であれば一層好ましい。15～25であれば生産性、品質の両面に大変優れることから極めて好ましい。最も好ましくは、15～20である。なお、ここでの $L^*a^*b^*$ 表色系における b^* 値の測定はJIS Z-8722(2000年)に基づき、フィルム1枚を用いた透過測定により求めた。

【0027】

さらに本発明のポリエステルフィルムは下地となる基材の金属板の金属光沢を遮蔽しないために、フィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値が85～95であることが好ましい。より好ましくは L^* 値が90～95である。前記数値範囲であれば、金属光沢がきれいに活用される。なお、ここでの L^* 値についても、 b^* 値と同様の方法で透過光による測定で求めたものである。

【0028】

また、本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムはフィルムの $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 値が-12～0であることが好ましい。 a^* 値が-12未満であれば、貼合せ後の金属板の色目が緑色がかって見えることがあり、一方、 a^* 値が0を越えると貼合せ後の金属板の色目が赤味がかって見えてしまうことがある。食品容器として好まれる色調となるためには、 a^* 値は-10～-2であればよりいっそう好ましい。なお、 a^* 値についても、 b^* 値と同様の方法で透過光による測定で求めたものである。

【0029】

本発明のポリエステルフィルムの着色剤を有する層に添加する着色剤濃度は0.02～2重量%であることが好ましい。着色剤濃度が0.02重量%未満では十分に着色されない場合があり、逆に2重量%を越える量添加しても色彩の変化が飽和してしまう場合があるだけでなく、ポリマーに対する増粘効果が顕著となり、溶融押出性に劣り製膜性が低下する場合がある。着色剤による他のフィルム特性に与える影響を考慮すると、着色剤濃度は0.1～1重量%であるとより好ましく、0.3～0.8重量%であれば特に好ましい。或いは、本発明の積層フィルム全体(着色剤を有する層+実質上着色剤を含有しない層)に含有される着色剤濃度は好ましくは0.02～1.8重量%、より好ましくは0.05～1.5重量%、更に好ましくは0.1～1重量%である。

【0030】

また、本発明の着色ポリエステルフィルムに使用する着色剤としては、染料や有機顔料、無機顔料があるが、染料ではポリエステルからの昇華が激しく、製造工程を汚染する可能性が極めて高く、また無機顔料では光線透過性に劣ることから、耐熱性、光線透過性などの点から有機顔料を好ましく用いることができる。有機顔料としては、縮合アゾ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アンスラキノ、ベンズイミダゾロン、キナクリドン、フタロシアニン系などを挙げることができ、これらの中でも、アンスラキノ系 C. I. Pigment Yellow 147、193やイソインドリノン系 C. I. Pigment Yellow 109、110、139、173、キノフタノン系 C. I. Pigment Yellow 138、ベンズイミダゾロン系 C. I. Pigment Yellow 180、181を好ましく用いることができる。中でも、工程汚れ抑制の観点からC. I. Pigment Yellow 180が特に好ましい。また、色彩を整えることを目的として2種類以上の着色剤を混合して使用しても良い。

【0031】

上記した有機顔料に代表される着色剤のポリエステルフィルム中への添加方法について

は、上記した方法で得られたポリエステル樹脂と有機顔料を二軸押出機を用いて、混合溶融押出することで予めフィルム中の着色剤の濃度よりも高濃度であるマスターバッチを製造しておき、着色剤を含有しないポリエステル樹脂により希釈することで所定の着色剤濃度を有するフィルムを製造する方法が経済的な観点から好ましい。

【0032】

マスターバッチ中の着色剤濃度としては経済的な観点からは高濃度、例えば10重量%以上、特に40重量%以上などとするのが好ましいが、鮮明な色彩を実現するためには上記したように有機顔料を使用することが好ましく、その場合耐熱性の点や色むらを防止し、マスターバッチの品質を均一化する観点から、マスターバッチ濃度は1～30重量%であることが好ましく、1～20重量%であればさらに好ましい。1～10重量%であれば一層好ましく、2～7重量%であれば特に均一性の点で優れるので特に好ましい。

【0033】

本発明において実質上着色剤を含有しない層は、発明の目的を考慮すれば、全く着色剤を含有しないことがもっとも好ましいことは言うまでもない。しかしながら、実質上含有しないと見なしう程度の極微量の含有量ならば問題はない。但しその場合、好ましくは0.05重量%以下、より好ましくは0.03重量%以下、更に好ましくは0.01重量%以下である。

【0034】

本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムは、取り扱い性と加工性を向上させるために、平均粒子径0.01～10 μ mの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子を実質上着色剤を含有しない層に0.01～3重量%含有することが好ましい。また、着色剤を含有する層には粒子を積極的に添加しなくてもフィルムのハンドリングの点で問題とはならないが、自己回収原料を中間層に添加するために、着色剤を有する層に粒子が含まれることがあっても良い。

【0035】

内部粒子の析出方法としては例えば、特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術を採用することができる。さらに、特公昭55-20496号公報や特開昭59-204617号公報などの他の粒子を併用することもできる。なお、10 μ mを越える平均粒子径を有する粒子を使用すると、フィルムに欠陥が生じることがあるので注意を要する。

【0036】

かかる無機粒子としては、例えば、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミ、マイカ、カオリン、クレーなどを使用することができる。また、有機粒子としては、スチレン、シリコン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニル化合物などを構成成分とする粒子を使用することができる。なかでも、湿式および乾式シリカ、アルミナなどの無機粒子およびスチレン、シリコン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を使用することが好ましい。さらに、これらの内部粒子、無機粒子および有機粒子は二種以上を併用してもよい。

【0037】

次に、本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムの製造方法としては、例えば、各層(着色剤を有する層と含有しない層)に使用するポリエステルを各々別々に所定の割合でブレンドし、各々窒素雰囲気、真空雰囲気などで例えば150℃5時間などの乾燥を行い、その後個別の押出機に供給し溶融する。なお、この際二軸のベント式押出機を使用する場合は乾燥工程を省略しても良い。押出機にて溶融した樹脂は、別々の経路にてフィルターやギャポンプを通じて、異物の除去、押出量の均整化を行い、Tダイの上部に設置したフィードブロック内に所望の層構成に積層した後、Tダイより冷却ドラム上にシート状に吐出する共押出法により未延伸シートを得る。その際、ワイヤー状電極、テープ状電極もしくは針状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着する方法、冷却ドラムと押出

したポリマーシート間に水膜を設けたキャスト法、冷却ドラム温度をポリエステルのガラス転移点〜(ガラス転移点−20℃)にして押出したポリマーを粘着させる方法、もしくはこれらの方法を複数組み合わせた方法によりシート状ポリマーを冷却ドラムに密着させ冷却固化し未延伸フィルムを得る。これらのキャスト法の中でも、生産性や平面性の観点から静電印加する方法が好ましく使用され、特にテープ状電極を使用する方法が好ましく用いられる。かかる未延伸フィルムを用いて長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する、あるいは幅方向に延伸した後、長手方向に延伸する逐次二軸延伸法、フィルムの長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸法などにより延伸を行う。

【0038】

かかる延伸方法において、採用される延伸倍率としては、それぞれの方向に好ましくは1.6〜4.2倍、さらに好ましくは2.4〜4倍である。また、延伸速度は1000〜200000%/分であることが望ましく、延伸温度はポリエステルのガラス転移点〜(ガラス転移点+100℃)の温度範囲であれば任意の温度とすることができ、好ましくは、80〜170℃、特に好ましくは長手方向の延伸温度を90〜150℃、幅方向の延伸温度を100〜150℃とするのがよい。フィルムに非常に優れた成形性を付与するためには、特に長手方向の延伸温度を100〜130℃とすることが好ましく、特に縦延伸前において、100℃以上の温度で1〜100秒間程度結晶化しない範囲において予熱した後、延伸することは、均一な延伸による優れた平面性、配向斑抑制による優れた成形性の発現などの点で好ましいことである。さらに、延伸は各方向に対して複数回行ってよい。

【0039】

さらに二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理は、オープン中、加熱されたロール上などの任意の方法により行うことができる。熱処理温度は、延伸温度〜原料の融点の範囲の任意の温度とすることができ、成形加工性と耐衝撃性の点から160〜230℃の熱処理温度であることが好ましい。かかる温度より低温であれば、耐衝撃性が悪化し、高温であれば成形加工性が悪化することがある。成形後の耐衝撃性の点からは160〜220℃であればさらに好ましく、170〜210℃の範囲であればより一層好ましい。また、熱処理時間は他の特性を悪化させない範囲において任意とすることができるが、通常1〜30秒間行うのが好ましい。さらに、熱処理はフィルムを長手方向および/または幅方向に弛緩させて行ってもよい。

【0040】

本発明の金属板貼合せ用ポリエステルフィルムは、着色剤により着色していることから、絞り成形やしごき成形によって製造する2ピースからなる金属容器の外膜被膜用として金属容器の意匠性を高めることができるだけでなく、着色剤がブリードアウトしないように対策を採っているため、フィルム製造ラインおよび金属容器製造ラインを着色剤で汚染することなく、併産する他の生産品種への影響を抑制することが可能である。また、2ピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被膜用としても良好な金属接着性、成形性を有することに加え、高級感を付与することができるため好ましく使用することができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0042】

(物性・評価)

ポリマー、フィルムの物性およびフィルム加工品の特性は以下の方法にて測定、評価した。

(1) ポリエステルフィルムの融点(T_m)

フィルム約10mgを示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC2型)により、10℃/分の昇温速度で測定し融解のピーク温度を融点(T_m)とした。

【0043】

(2) 色調 ($L^*a^*b^*$ 値)

JIS Z 8722 (2000年)に基づき、分光式色差計 (日本電色工業製 SE-2000、光源 ハロゲンランプ、JIS Z 8722に準拠 $0^\circ - 45^\circ$ 後分光方式)を用いて、フィルム一枚を透過法により測定し、 $L^*a^*b^*$ 値を求めた。なお、測定は各実験例とも任意の5カ所について行い、その平均値を採用した。

【0044】

(3) 積層厚み比

透過型電子顕微鏡を用いて、加速電圧100kVでフィルム断面を超薄切片法で観察し、層界面を判別し、積層厚みを求めた。なお、測定は各実験例とも任意の5カ所について観察を行い、その平均値から積層厚み比を求めた。

【0045】

(4) 着色剤濃度

フィルムを良溶媒 (ポリエチレンテレフタレートの場合、例えばヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) やHFIPとクロロホルムの混合溶媒など) に溶解後、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて、フィルム全体に含有する着色剤濃度を算出した。さらに、上記した積層厚み比を用いて、各層を構成するポリエステルの比重が一定であるとの仮定の下、層(A)中の着色剤濃度を算出した。なお、使用した着色剤がフィルムの良溶媒に溶解しない場合は、着色剤を含む不溶物を遠心分離した後に着色剤の良溶媒を用いて液体クロマトグラフを用いて定量を行った。

【0046】

(5) 全光線透過率

JIS K 7361-1 (1997年)に準じて、シングルビーム式ヘイズメーターを使用して全光線透過率を求めた。なお、測定は各実験例とも任意の3カ所について行い、その平均値を採用した。

【0047】

(6) 成形性

35m/分でフィルムを200~280℃に加熱した無錫鋼板 (厚さ0.24mm) と貼合せ、急冷した後、フィルムラミネート面が成形後に容器外面となるように絞りしごき成形機で成形を行った。成形は絞り比を1.5~2.5まで0.1刻みで変更して行い、成形した後の容器を130℃で180分間の加圧水蒸気処理を行い、処理後の鋼板ラミネート面側の錆の有無で成形性を判断した。すなわち、錆の発生の見られない最高到達絞り比をそのフィルムの成形度として、次の基準で評価した。

A級：成形度2以上

B級：成形度1.8~2

C級：成形度1.7以下

(7) 耐工程汚れ性 (1)

下記するように、フィルムを製膜する際に熔融押出し、Tダイからシート上に吐出された熔融ポリマーを冷却ドラムに密着させ、キャストすることにより冷却固化して未延伸シートを得る。このキャストにおいて、製膜開始2時間経過後に水で湿らせた綿製さらして冷却ドラム表面をTD方向に1m拭き、以下の基準で評価を行った。

○：肉眼で見てさらに着色剤の色が付着しなかった。

×：肉眼で見てさらに着色剤の色が付着した。

【0048】

(8) 耐工程汚れ性 (2)

上記した成形性の評価と同様に金属板にラミネート後、絞りしごき成形機で絞り比1.5で50サンプルの成形テストを行い、テスト後の成形装置を水で湿らせたさらして清掃し、以下の基準で評価を行った。

○：肉眼で見てさらに着色剤の色が付着しなかった。

×：肉眼で見てさらに着色剤の色が付着した。

【0049】

(9) レトルト白化性

上記、成形性の評価と同様にフィルムを金属板の両面にラミネートした。ラミネート金属板の片側に氷水の入ったビーカーを置き、レトルト釜内に設置し、130℃15分間のレトルト処理を行った。処理後の水蒸気と直接接した側のフィルムの状態を以下の基準で評価を行った。

○：レトルト後もフィルムに変化が見られなかった。

×：フィルムに水玉模様の白斑が認められた。

【0050】

(ポリエステルの製造)

製膜に供したポリエステル樹脂は以下のように準備した。

(ポリエステル i)

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール67重量部の混合物にテレフタル酸ジメチルに対して酢酸マンガン0.04重量部を加え、常法によりエステル交換反応を行った。次いで、リン酸85%水溶液0.025重量部、二酸化ゲルマニウム0.02重量部を添加し、徐々に昇温、減圧し、最終的に290℃、0.67hPa (0.5mmHg) まで昇温、減圧し、極限粘度が0.65となるまで重縮合反応を行い、その後ストランド状に吐出、冷却し、カッティングしてポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

【0051】

(ポリエステル j)

テレフタル酸ジメチル90重量部、イソフタル酸ジメチル10重量部、エチレングリコール60重量部の混合物に、テレフタル酸ジメチル量に対して酢酸マグネシウム0.09重量部、三酸化アンチモン0.03重量部を添加して、常法により加熱昇温してエステル交換反応を行なった。次いで、該エステル交換反応生成物に、テレフタル酸ジメチル量に対して、リン酸85%水溶液0.020重量部を添加した後、重縮合反応層に移行する。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して1.3hPa (1mmHg) の減圧下、290℃で常法により重縮合反応を行い、極限粘度0.67となるまで重縮合反応を行い、その後ストランド状に吐出、冷却し、カッティングしてイソフタル酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

【0052】

(ポリエステル k)

テレフタル酸100重量部、1,4-ブタンジオール110重量部の混合物を窒素雰囲気下で140℃まで昇温して均一溶液とした後、テレフタル酸に対してオルトチタン酸テトラ-*n*-ブチル0.054重量部、モノヒドロキシブチルスズオキサイド0.054重量部を添加し、常法によりエステル化反応を行った。次いで、オルトチタン酸テトラ-*n*-ブチル0.066重量部を添加して、減圧下で重縮合反応を行い、極限粘度0.91となるまで重縮合反応を行い、その後ストランド状に吐出、冷却し、カッティングしてポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。

【0053】

(ポリエステル l)

テレフタル酸ジメチル100重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル8重量部、エチレングリコール82重量部の混合物に、テレフタル酸ジメチルに対して酢酸マグネシウム0.06重量部、酢酸リチウム0.16重量部、三酸化アンチモン0.04重量部を加え、常法によりエステル交換反応を行う。ついで、リン酸85%水溶液0.045重量部を添加し、昇温、減圧し最終的に290℃、0.67hPa (0.5mmHg) まで昇温、極限粘度0.58となるまで重縮合反応を行い、その後ストランド状に吐出、冷却し、カッティングして5-ナトリウムスルホイソフタル酸を5モル%共重合したポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

【0054】

(ポリエステル m)

テレフタル酸ジメチル100重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル15重

量部、エチレングリコール68重量部の混合物に、テレフタル酸ジメチルの対して酢酸マグネシウム0.06重量部、酢酸リチウム0.16重量部、三酸化アンチモン0.04重量部を加え、エステル交換反応を行う。ついで、リン酸85%水溶液0.045重量部を添加し、昇温、減圧し最終的に290℃、0.67hPa(0.5mmHg)まで昇温し、極限粘度0.56となるまで重縮合反応を行い、後はポリエステル1と同様にして、5-ナトリウムスルホイソフタル酸を10モル%共重合したポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

【0055】

(マスターバッチp)

テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール67重量部の混合物にテレフタル酸ジメチルに対して酢酸マンガ0.04重量部を加え、常法によりエステル交換反応を行った。次いで、リン酸85%水溶液0.025重量部、二酸化ゲルマニウム0.02重量部を添加した、さらに、平均二次粒子径2.6 μ mの凝集粒子のエチレングリコールスラリーを粒子濃度が2重量%となるように添加して、徐々に昇温、減圧し、最終的に290℃、0.67hPa(0.5mmHg)まで昇温、減圧し、極限粘度が0.62となるまで重縮合反応を行い、その後ストランド状に吐出、冷却し、カッティングして粒子マスターポリエステル樹脂を得た。

【0056】

(マスターバッチq)

ポリエステルiを粉末状に粉碎し、そこに着色剤としてアンスラキノン系顔料 C. I. Pigment yellow 147を5重量%となるように添加し、均一に混合した後、2軸ベント式押出機に供給し、熔融混練した後、ストランド状に押出し、水中で冷却後チップ状にカットしてマスターバッチを得た。

【0057】

(マスターバッチr)

ポリエステルiを粉末状に粉碎し、そこに着色剤としてイソインドリノン系顔料 C. I. Pigment yellow 110を5重量%となるように添加し、均一に混合した後、2軸ベント式押出機に供給し、熔融混練した後、ストランド状に押出し、水中で冷却後チップ状にカットしてマスターバッチを得た。

【0058】

(マスターバッチs)

ポリエステルiを粉末状に粉碎し、そこに着色剤としてアンスラキノン系染料 C. I. Solvent yellow 163を5重量%となるように添加し、均一に混合した後、2軸ベント式押出機に供給し、熔融混練した後、ストランド状に押出し、水中で冷却後チップ状にカットしてマスターバッチを得た。

【0059】

(マスターバッチt)

ポリエステルiと平均粒径0.22 μ mのルチル型酸化チタン粒子を重量比で1:1となるように混合し、2軸ベント式押出機に供給し、熔融混練した後、ストランド状に押出し、水中で冷却後チップ状にカットしてマスターバッチを得た。

【0060】

(マスターバッチu)

ポリエステルiを粉末状に粉碎し、そこに着色剤としてベンズイミダゾロン系顔料 C. I. Pigment Yellow 180を10重量%となるように添加し、均一に混合した後、2軸ベント式押出機に供給し熔融混練し、ストランド状に押出し、水中で冷却後チップ上にカットしてマスターバッチを得た。

【0061】

以下に本発明の実施例と比較例を示す。なお、実験例においては、着色剤を有する層を層(A)、実質上着色剤を含有しない層を層(B)と表記した。

(実施例1)

層(A)のポリエステルとしては、ポリエステルiとマスターバッチqを重量比で91:5:8.5の割合で混合して使用した。層(B)のポリエステルとしては、ポリエステルiとマスターバッチpを重量比で96:5:3.5の割合で混合して使用した。

各々混合したポリエステル樹脂を個別に真空乾燥機にて160℃4時間乾燥し、水分を十分に除去した後、別々の単軸押出機に供給、熔融し、別々の経路にてフィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイの上部に設置したフィードブロック内にて層(B)/層(A)/層(B)(積層厚み比1:11:1)となるように積層した後、Tダイより25℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、セラミックロール、テフロン(登録商標)ロールを順次用いてフィルム温度を上昇させ、最終的にフィルム温度105℃で5秒間の予熱を行い、110℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.2倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度95℃、延伸温度120℃で幅方向に3.2倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に3%のリラックスを掛けながら温度200℃で5秒間の熱処理を行い、次いで冷却後にクリップから解放し、両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み13μmの二軸配向フィルムを得た。

得たフィルムを上記した各項目について評価した結果を表1に示すが、本実施例のフィルムは透明性に優れていることから、金属光沢を意匠性に活用でき、かつ成形性に優れており、さらには工程汚れも認められない優れた特性を示していた。

【0062】

(実施例2)

層(A)のポリエステルとしては、ポリエステルjとマスターバッチrを重量比で90:10の割合で混合して使用した。層(B)のポリエステルとしては、ポリエステルjとマスターバッチpを重量比で96:4の割合で混合して使用した。

各々混合したポリエステル樹脂を個別に真空乾燥機にて150℃4時間乾燥し、水分を十分に除去した後、別々の単軸押出機に供給、熔融し、別々の経路にてフィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイの上部に設置したフィードブロック内にて層(B)/層(A)/層(B)(積層厚み比1:5:1)となるように積層した後、Tダイより25℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、幅10mmのテープ状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、セラミックロール、テフロン(登録商標)ロールを順次用いてフィルム温度を徐々に上昇させ、最終的にフィルム温度95℃に到達するように予熱を行い、95℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.2倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度85℃、延伸温度105℃で幅方向に3.2倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に4%のリラックスを掛けながら温度200℃で5秒間の熱処理を行い、冷却後にクリップから解放した。次いで両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み15μmの二軸配向フィルムを得た。

得たフィルムを上記した各項目について評価した結果を表1に示すが、本実施例のフィルムは透明性に若干劣っていたが、成形性に優れており、さらには工程汚れも認められない優れた特性を示していた。

【0063】

(実施例3)

層(A)のポリエステルとしては、ポリエステルiとマスターバッチsを重量比で92:8の割合で混合して使用した。層(B)のポリエステルとしては、ポリエステルi、ポ

リエステルkとマスターバッチpを重量比で66:30:4の割合で混合して使用した。混合した層(B)に用いるポリエステル樹脂を真空乾燥機にて150℃5時間乾燥し、水分を十分に除去した後、単軸押出機に供給、熔融した。一方、層(A)に使用するポリエステル樹脂は十分に混合した後二軸のベント式押出機に供給し、熔融した。それぞれの熔融した樹脂を別々の経路にてフィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイの上部に設置したフィードブロック内にて層(B)/層(A)/層(B)(積層厚み比1:6:1)となるように積層した後、Tダイより25℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.15mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、セラミックロール、テフロン(登録商標)ロールを順次用いてフィルム温度を上昇させ、最終的にフィルム温度100℃で3秒間の予熱を行い、108℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.2倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度90℃、延伸温度115℃で幅方向に3.2倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に5%のリラックスを掛けながら温度205℃で4秒間の熱処理を行い、冷却後にクリップから解放した。次いで両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み12μmの二軸配向フィルムを得た。

得たフィルムを上記した各項目について評価した結果を表1に示すが、本実施例のフィルムは透明性に優れていることから、金属光沢を意匠性に活用でき、かつ成形性に優れており、さらには工程汚れも認められない優れた特性を示していた。

【0064】

(実施例4)

層(A)のポリエステルとしてポリエステルiとマスターバッチqを重量比で50:50の割合で混合して使用した。また、層(B)のポリエステルとしてポリエステルiとマスターバッチpを重量比で96:4の割合で混合して使用した。

各々混合したポリエステル樹脂を個別に真空乾燥機にて160℃4時間乾燥し、水分を十分に除去した後、別々の単軸押出機に供給、熔融し、別々の経路にてフィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイの上部に設置したフィードブロック内にて層(B)/層(A)/層(B)(積層厚み比6:1:6)となるように積層した後、Tダイより25℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、セラミックロール、テフロン(登録商標)ロールを順次用いてフィルム温度を徐々に上昇させ、最終的にフィルム温度100℃に到達するように予熱を行い、100℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.0倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度90℃、延伸温度115℃で幅方向に3.0倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に3.5%のリラックスを掛けながら温度190℃で5秒間の熱処理を行い、冷却後にクリップから解放した。次いで両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み13μmの二軸配向フィルムを得た。

得たフィルムを上記した各項目について評価した結果を表1に示すが、本実施例のフィルムは層(A)に着色剤を高濃度で含有するために成形性に若干劣っていたが、透明性、さらには工程汚れが認められないと言う点において優れた特性を示していた。

【0065】

(実施例5)

層(A)のポリエステルとしてポリエステルiとマスターバッチqを重量比で94.4:5.6の割合で混合して使用した。また、層(B)のポリエステルとしては層(A)の片面側(以下、層(B))にポリエステルiとマスターバッチpを重量比で96:4の割

合で混合したポリエステルを、他方の面側（以下、層（B'））にポリエステルjとマスターバッチpを重量比で96：4の割合で混合して使用した。

各々混合したポリエステル樹脂を個別に真空乾燥機にて160℃4時間乾燥し、水分を十分に除去した後、別々の単軸押出機に供給、熔融し、別々の経路にてフィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイの上部に設置したフィードブロック内にて層（B）／層（A）／層（B'）（積層厚み比1：12：1）となるように積層した後、Tダイより30℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、テフロン（登録商標）ロールを順次用いてフィルム温度を徐々に上昇させ、最終的にフィルム温度100℃に到達するように予熱を行い、110℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.2倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度85℃、延伸温度115℃で幅方向に3.2倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に6%のリラックスを掛けながら温度210℃で5秒間の熱処理を行い、冷却後にクリップから解放した。次いで両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み14μmの二軸配向フィルムを得た。

得たフィルムを上記した各項目について評価した。なお、その際フィルムと鋼板を熱接着ラミネートする際はフィルムの層（B'）側が接着面となるように行った。評価結果を表1に示す。本実施例のフィルムは透明性にのみならず、成形性に優れており、さらには工程汚れも認められない優れた特性を示していた。

【0066】

（比較例1）

層（A）のポリエステルとしては、ポリエステルiとマスターバッチsを重量比で92：8の割合で混合して使用した。

ポリエステル樹脂を真空乾燥機にて180℃3時間乾燥し、水分を十分に除去した後、単軸押出機に供給、熔融し、フィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイより30℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、セラミックロールを用いてフィルム温度を徐々に上昇させ、フィルム温度90℃に到達するように予熱を行い、100℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.5倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度90℃、延伸温度110℃で幅方向に3.8倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に7%のリラックスを掛けながら温度230℃で5秒間の熱処理を行い、冷却後にクリップから解放した。次いで両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み12μmの二軸配向フィルムを得た。得たフィルムを上記した各項目について評価した結果を表2に示すが、本比較例のフィルムは実質上着色剤を含有しない層（B）がない単層フィルムであったため、工程汚れが認められた。

【0067】

（比較例2）

層（A）のポリエステルとしては、ポリエステルiとマスターバッチtを重量比で60：40の割合で混合して使用した。

ポリエステル樹脂を真空乾燥機にて180℃3時間乾燥し、水分を十分に除去した後、単軸押出機に供給、熔融し、フィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイより30℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸

フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、セラミックロールを用いてフィルム温度を徐々に上昇させ、フィルム温度90℃に到達するように予熱を行い、100℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.2倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度90℃、延伸温度110℃で幅方向に3.2倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に4%のリラックスを掛けながら温度230℃で5秒間の熱処理を行い、冷却後にクリップから解放した。次いで両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み13μmの二軸配向フィルムを得た。得たフィルムを上記した各項目について評価した結果を表2に示すが、本比較例のフィルムは着色剤が無機顔料であるために基材である金属板を完全に遮蔽してしまう。また、実質上着色剤を含有しない層(B)がない単層フィルムであったため、成形工程において顔料が成型機に削られてしまい、工程汚ればかりでなく、成形後の容器にも傷が認められた。

【0068】

(比較例3)

層(A)のポリエステルとしては、ポリエステルi、マスターバッチpとマスターバッチqを重量比で88:4:8の割合で混合して使用した。一方、層(B)のポリエステルとしては、ポリエステルiを使用した。

各々混合したポリエステル樹脂を個別に真空乾燥機にて160℃4時間乾燥し、水分を十分に除去した後、別々の単軸押出機に供給、熔融し、別々の経路にてフィルター、ギヤポンプを通し、異物の除去、押出量の均整化を行った後、Tダイの上部に設置したフィードブロック内にて層(A)/層(B)/層(A)(積層厚み比2:1:2)となるように積層した後、Tダイより20℃に温度制御した冷却ドラム上にシート状に吐出した。その際、直径0.1mmのワイヤー状電極を使用して静電印加し冷却ドラムに密着させ未延伸フィルムを得た。

次いで、長手方向への延伸前に、ハードクロムロール、セラミックロール、テフロン(登録商標)ロールを順次用いてフィルム温度を上昇させ、最終的にフィルム温度105℃で5秒間の予熱を行い、110℃に加熱したシリコンロールを用いて長手方向に3.2倍延伸し、40℃に温度制御したハードクロムロールで冷却した。ついで、フィルム両端をクリップで把持してテンター式横延伸機にて予熱温度95℃、延伸温度120℃で幅方向に3.2倍延伸し、次いで、そのままテンター内にて幅方向に3%のリラックスを掛けながら温度200℃で5秒間の熱処理を行い、次いで冷却後にクリップから解放し、両端のエッジ部分約20mmをカットして除いた中央部分を製品として巻き取り、全厚み13μmの二軸配向フィルムを得た。

得たフィルムを上記した各項目について評価した結果を表2に示すが、本比較例のフィルムは透明性に優れており、かつ成形性にも優れているが、着色剤含有層を表層に有していることから工程汚れがひどいものであった。

【0069】

(実施例6~8)

実施例6~8は、表3に示したポリマー、着色剤濃度、フィルム厚み、積層比にした以外は実施例1と同様に製膜を行い二軸配向ポリエステルフィルムを得た。評価結果を表3に示す。これらのフィルムは透明性に優れているだけでなく、工程汚れも認められず、優れた特性を有していた。

【0070】

(比較例4)

比較例4では表3に示したポリマー、着色剤濃度、フィルム厚み、積層構成、積層比にした以外は比較例2と同様に製膜を行った。なお、層(B)はポリエステルiにポリエステルlを40重量%混合して使用し、製膜の際は冷却ドラムと層(A)が接するようにした。得たフィルムの評価結果を表3に示す。比較例4では着色剤を含有しないようが片側

にしか積層されていないので、工程汚れが発生していた。

【0071】

【表1】

【表1】

層	ポリエステ ル樹脂 着色剤濃度 (重量%)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
		ポリエステル i マスタバッチ q	ポリエステル j マスタバッチ r	ポリエステル i マスタバッチ s	ポリエステル i マスタバッチ q	ポリエステル i マスタバッチ q
(A)		0.42	0.50	0.32	2.5	0.28
(B)		ポリエステル i マスタバッチ p	ポリエステル j マスタバッチ p	ポリエステル i ポリエステル k マスタバッチ p	ポリエステル i マスタバッチ p	ポリエステル i マスタバッチ p ポリエステル j マスタバッチ p
フィルム全厚み (μm)		13	15	12	13	14
フィルム全体の着 色剤濃度 (重量%)		0.36	0.36	0.24	0.19	0.24
構成	積層構成	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B	B/A/B'
	積層比	1:11:1	1:5:1	1:6:1	6:1:6	1:12:1
フィルム融点 ($^{\circ}\text{C}$)		255	233	248、255	255	233、255
色調	L*値	93.8	82.4	93.8	90.1	94.9
	a*値	-7.1	8.9	-9.7	-6.0	-4.8
	b*値	20.0	12.8	28.2	16.3	10.3
全光線透過率 (%)		80.0	65.1	69.2	77.4	83.4
成形性		A	A	A	B	A
耐工程汚れ (1)		○	○	×	○	○
耐工程汚れ (2)		○	○	○	○	○

【0072】

【表2】

【表2】		比較例 1	比較例 2	比較例 3
層 (A)	ポリエステル樹脂	ポリエステル i マスターバッチ s	ポリエステル i マスターバッチ t	ポリエステル i マスターバッチ p マスターバッチ q
層 (B)	着色剤濃度 (重量%)	0. 3 0	2 0	0. 4 0
	ポリエステル樹脂	—	—	ポリエステル i
	フィルム全厚み (μm)	1 2	1 3	1 3
	フィルム全体の着色剤濃度 (重量%)	0. 3 0	2 0	0. 3 2
構成	積層構成	A (単層)	A (単層)	A/B/A
	積層比	—	—	2 : 1 : 2
	フィルム融点 (℃)	2 5 5	2 5 6	2 5 5
色調	L*値	91. 5	2. 2 2	92. 1
	a*値	-9. 2	0. 1 9	-7. 1
	b*値	30. 7	0. 8 5	24. 2
	全光線透過率 (%)	7 3. 4	0. 3	77. 1
	成形性	C	B	A
	耐工程汚れ (1)	×	×	×
	耐工程汚れ (2)	×	×	×

【0073】

【表3】

【表3】		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4
層 (A)	ポリエステル樹脂	ポリエステル i マスターバッチ u	ポリエステル i マスターバッチ u	ポリエステル i マスターバッチ u	ポリエステル i マスターバッチ q
	着色剤濃度 (重量%)	0. 2 5	0. 5 0	0. 7 5	0. 2 0
層 (B)	ポリエステル樹脂	ポリエステル l マスターバッチ p	ポリエステル m マスターバッチ p	ポリエステル k マスターバッチ p ポリエステル l マスターバッチ p	ポリエステル i ポリエステル l マスターバッチ p
	フィルム全厚み (μ m)	1 3	1 2	1 2	1 3
構成	フィルム全体の着色剤濃度 (重量%)	0. 3 6	0. 4 6	0. 5 6	0. 1 7
	積層構成	B/A/B	B/A/B	B/A/B'	A/B
	積層比	1:11:1	1:22:1	1:6:1	11:2
色調	フィルム融点 (°C)	238、255	232、255	238、255	255
	L*値	92. 9	91. 3	89. 7	94. 5
	a*値	-4. 6	-7. 7	-10. 3	-5. 8
	b*値	12. 9	23. 0	33. 7	8. 9
全光線透過率 (%)		78. 6	72. 5	66. 5	83. 4
成形性		A	A	A	B
耐工程汚れ (1)		○	○	○	×
耐工程汚れ (2)		○	○	○	×

【0074】

レトリート白化性の評価結果を表4に示す。親水性基であるスルホン酸アルカリ金属塩を有するポリエステルを金属板との接地面となるようにした実施例6～8のフィルムには白化が認められなかったが、比較例1および3では水玉模様の白斑が認められた。さらに比較例4はスルホン酸アルカリ金属塩を有する残基を2モル%含む層を積層したが、白化が起り意匠性に劣るものであった。なお、実施例8、比較例4ではポリエステル1を含む層が金属板と接するようにラミネートを行い評価した。

【0075】

【表4】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 3	比較例 4
レトルト白化性	○	○	○	×	×	×

本発明によれば、金属板に貼合せた後金属容器への成形が容易であり、また着色剤を含有することで容器外面の意匠性に優れるだけでなく、フィルム製造工程及び容器成形工程における工程汚れを防止することが可能であり、金属容器外面被覆用フィルムとして好ましく用いることが可能である。